

固体電解質と電極の界面に関する電気化学的研究

著者	木村 紀美
号	279
発行年	1975
URL	http://hdl.handle.net/10097/11228

氏 名	木 村 紀 美
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 1 年 2 月 4 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 3 8 年 3 月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	固体電解質と電極の界面に関する電気化学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 玉井 康勝 東北大学教授 油井 敬夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

一般に電池とか電解には、電解質水溶液系での電気化学反応を利用することが多いが、その場合に溶媒としての水が、電極界面構造、電極反応に重要な役割を持つことは周知の通りである。また、溶媒を用いることから、自づと反応種の制限もあり、電解電流を極度に増大させれば、水の反応が関与してくる。固体電解質を用いれば、それらの問題はさけられ、軽金属等を利用した高出力電池、長寿命の電池あるいは軽金属の電解生成、燃料電池をはじめ高温の反応等種々の用途が期待されるが、現時点で実用段階に達しているものはほとんどない。固体電解質の研究は、Tubandt, Wagner 以来古くから行なわれ、その内部の物性は、かなり詳細に解明され、また最近では水溶液にも匹敵するほど大きな導電率を有するものも報告されている。しかし、これらを電池や電解に用いても実用規模の通電に至らない原因は、固体電解質と電極の界面の問題にあると

思われるが、その方面の研究は十分とはいえない。固体電解質系には、従来の水溶液系等とは異なる反応機構があり、その究明が必要と考えるが、それを追求すべき固体電解質系の電気化学的実験法が未だ十分確立されているとはいえない。そこで本論文では、まず実験法、測定法の検討から始め、それに基づいて、固体電解質と電極界面の性質、そしてそこでの反応を論じ、更に応用上におけるその他の問題についても言及する。

第2章 固体電解質系のセル構造

固体電解質系の電気化学的測定に当たって、まず電解質上への電極の取り付け方、ならびにそれに応じたセルの構造が問題となり、特に電極界面構造、反応機構の検討においては注意を要する。固体電解質系の kinetic な測定データが、とかくすると報告者により差異がみられるのも、この辺に一因があると思われるが、固体間の接触となると学問的にも未知の点が多い。そこで著者は考えられうる各種接触方法を試み、導電率、印加電圧に対する電流値、長時間作動における安定性といった電気化学的測定から、結果的に一番適切な方法を採用する立場をとった。本章では固体電解質系の反応形態で分類し検討を加えたが、その一例として臭化銀単結晶については、予め結晶を機械的、化学的に入念な処理をほどこし、また結晶が比較的弾力性に富むことからバネによる電極圧着および融点近くで焼鈍を行った。このような処理により、良好な接触が保たれ、データの再現性もよいことから、界面構造、反応機構の検討には臭化銀単結晶を代表例として用いることにした。しかしこれは固体電解質一般に適用できる統一的方法というわけにはゆかず、固体の力学的性質、反応形態、動作温度等を考慮の上、本研究に用いる電解質各々につき適切な方法を講じ測定データの再現性をはかった。

第3章 固体電解質内部の電気化学的性質

固体電解質と電極界面の性質を研究するに当たり、電解質内部での電荷担体の挙動を予め把握しておかねばならない。特に水溶液等他の種の電解質にはみられない電子、正孔による導電については、セルの短絡につながるものであり注意を要する。かかる意味で、著者は本研究に用いた固体電解質を自作し、それを使用して界面の研究、電池、電解への応用に当たり、研究例の乏しい塩化物イオン導電体、酸化ナトリウム-アルミナ系電解質の導電性を明らかにし、また既報の研究が豊富な臭化銀、塩化物イオン導電体については、自作品が、既報と同一特性をもつことを確認した。このような固体電解質中の電荷担体の挙動は単に内部の性質を示すにとどまらず、電極界面の構造、反応機構にも重要なかわりをもつことが、臭化銀を例にして、第6章に示めされる。

第4章 固体電解質—電極系の等価回路と測定法

固体電解質系では一般に電解質抵抗が大きい上に、電極近傍への比較電極の組み込みが困難であり、更に電子導電の寄与もあって複雑なため、従来の電気化学的測定法についてその適用条件に吟味を要する。そこでまず、電解質内部の性質、電極界面の性質すべてをひっくるめて、系を簡単な素子の組合せから構成した等価回路に示し、種々の条件のもとにその周波数応答、過渡応答特性をモデル的に計算してみた。その結果同じインピーダンス測定によりえられた抵抗値、容量値でも、電極条件、周波数条件により、その意味するものが全く異なることが明らかとなり、第3章のイオン導電率測定、第5章の界面容量測定に適切な条件が見い出された。また矩形波電流に対する電圧の過渡応答のモデル的取扱いの検討は第6章における電極反応解析の手段となった。

第5章 臭化銀—blocking 電極界面の性質

固体電解質と電極の界面構造を考察するため、臭化銀を一つの代表にして、blocking 電極ととの間の容量の電位依存性を手がかりに検討を進めた。交流ブリッジにより、抵抗と容量直列回路で、試験極の電位を変化させて各温度における界面容量を測定した。その結果、0.05～0.55 Vでblocking条件がみだされる電位領域において、黒鉛を電極に用いて測定した容量は、0.2 V付近に唯一の最小値をもつ電位変化を示し、温度上昇に従い全体として容量値が増加する。これらの挙動は空間電荷層モデルに従って計算したものと類似の傾向を示し、また容量最小値では、その計算値は測定値とよい一致をみた。これらのことより臭化銀単結晶のうち、黒鉛電極との界面近傍では、正の電荷としての格子間銀イオンと、負の電荷としての銀イオン空孔が不均一な分布をとるという構造から生じた空間電荷層の容量が支配的なものと考えられる。一方、白金電極での容量は、黒鉛に比べ約10倍大きく、かつ複雑な電位変化を示した。この場合には、臭化銀結晶の界面近傍の空間電荷層と電極との間にもう一つの界面層が存在し、しかもそれが、電位—容量曲線を大きく支配しているものとするモデルを提唱した。電位が卑な領域では、その界面層は銀イオンの蓄積により構成されているものと思われる。また臭化銀に2価のカドミウムイオンを0.5モル%の範囲内で添加した試料を用いた場合は、黒鉛、白金共に、各々純粋（蒸留してえたもの）臭化銀の場合と類似の電位—容量挙動を示すことから、カドミウムイオンは電極界面で特異な挙動をするものではなく、単に臭化銀中の銀イオン空孔濃度を増加させる効果をもつものであることがわかった。これらのモデルは単に界面の物理像を示すことにとどまらず、固体電解質上での電極反応機構に重要なかかわりをもつことが次章に示めされる。

第 6 章 銀－臭化銀界面での電極反応

先に提唱した電極界面モデルにもとづいて、臭化銀単結晶を代表にして、固体電解質上での金属の電極反応機構について検討を進めた。その一つの方法として、臭化銀上の銀電極に微小電気の矩形波電流を加えた場合それに応答する過電圧の経時変化を解析し、反応のパラメーターとしての交換電流、結晶化電流を $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲で求めた。その結果、結晶化電流の温度依存性が、銀イオンの表面拡散に関する活性化エネルギーについての報告値とよく一致することを見い出した。また別の実験として、臭化銀結晶内部に 5 本の銀の針電極をうめこみ、定電流分極時における結晶内および電極界面にわたる電位分布を測定した。それから結晶内部の直流導電率および界面での電位降下から計算した電極導電率を、臭化カドミウム添加 0, 0.1, 0.2, 0.5 モル% の 4 種の結晶につき各温度で求め整理をしてみた。その結果、結晶内部の導電性に、カドミウムイオン添加による構造敏感な特性がみられ、これはイオン結晶について既によく知られている事実ではあるが、類似の効果が電極界面の反応抵抗においてもみられることを確認した。

これは添加されたカドミウムイオンの直接あるいは界面構造に及ぼす間接的な効果ではなく、カドミウムイオン添加により増加した格子欠陥によるものと思われる。すなわち、結晶内部の格子欠陥濃度が何らかの形で電極界面にも影響しているものと考えざるをえない。これら 2 方面からの実験結果をもとに、電極での銀の反応は、まず電荷移動過程を経て界面銀イオンとなり、更にそれが、電極－電解質界面を表面拡散して、イオン結晶の格子組込点に到達し、そこで固体電解質中に入るとする 2 段階の反応機構を提唱した。特に後者は固体電解質系に特有の機構である。すなわち電極側ではなく、電解質側にイオン結晶格子への組み込みという一種の結晶化過程が存在する点と考える点が水溶液等他の種の電解質と大きく異なる特徴であり、これは電池や電解に固体電解質を適用する際に、分極の一因になることを指摘した。この種の分極は、固体電解質の結晶構造に関係するものであり、これを避けるには、構造的に空格子の多い電解質の開発が必要であり、たとえば最近見い出された β アルミナはその適例であろうと考える。

第 7 章 二三の固体電解質の応用の試みとその問題点

この章では、固体電解質の応用として、既に研究例の多い酸化物イオン導電体を用いた高温燃料電池の他にも、ナトリウムイオン導電体を用いたナトリウムの電解生成、塩化物イオン導電体を用いた塩化アルミニウムの脱塩素化反応といった特異な反応を固体電解質上で電気化学的に行わせうることを確認した。これらの反応においても、前章までに記した界面およびそこでの反応機構に関する知見が重要なことは言を待たないが、反応を大電流、長期にわたり安定に行なわせるには、その他の問題点が加わってくる。すなわち、電解質の焼結状態が分極および長期安定性

に影響すること，またナトリウム導電体の場合には電解質の表面層が大きな抵抗になり，特に室温での使用に障害となること，更に電流を極度に増大しようとすれば，固体電解質自体の分解が生じ，電子導電性が急増するといった他の電解質系にはない現象を見出した。それらの問題のいくつかについては，その対策を講じ，あるいはそれが現時点での固体電解質の適用における限界になることを指摘した。

第 8 章 結 論

以上の各章にわたる議論をまとめて結論とした。

審 査 結 果 の 要 旨

固体電解質はイオン導電性を有する固体であり、特定のイオンについての選択的輸率が高いので、固体電池用の電解質として、さらに燃料電池、イオン電極、隔膜の材料として注目されるに至ったものである。固体電解質内部の物性自身が十分明らかでない上に、固体間の接触を含む複雑な系であるため、実験条件ならびに測定値の再現精度の不備などから不明な点が多く残されている。本論文は主に電解質として臭化銀をとり上げ、実験条件および測定方法について十分検討を行い、ブロッキング電極との界面の電気化学的構造および特性、銀電極との界面についての反応機構を推論し、固体電解質の二、三の応用を記したもので、全編8章より成る。

第1章は緒論である。

第2、3および4章はこの系のセルの構造、固体電解質内部の特性および等価回路と測定法についての研究結果である。電極と電解質間の各種の接触方法を試み電気化学的手法により最適な方法を確立した後これをセルに比較電極とともに組み込み、測定値から界面の特性を分離して取出すために必要な実験条件を等価回路により検討し、電解質の内部物性は不純物混合によって制御した。これはこの系の研究方法に一つの指針を与えたもので高く評価される。

第5章は臭化銀とブロッキング電極との界面を界面容量の電位依存性から研究したもので、黒鉛電極の場合は格子間銀イオンと銀イオン空孔とから生ずる空間電荷層にもとづく理論とのよい一致が見られるのに反し、白金電極の場合にはさらに他の一つの界面層が存在することを明らかにした。

第6章では臭化銀と銀の界面における電極反応機構を過電圧の過渡応答および補助電極挿入による電位分布から研究している。結晶化電流の温度依存性から表面拡散があり、不純物混入による構造敏感性が電解質のみならず電極界面の反応抵抗にも現われることなどなどを見出し、これらを基に反応機構を推論した。これは得られたパラメーターとともに新しい知見である。

第7章は二、三の固体電解質を高温燃料電池、ナトリウムおよびアルミニウムの電解生成、有機物の脱塩素化の反応に応用した研究結果であり、電子導性の出現が適用の限界であることを説明している。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文は固体電解質系の研究方法に一つの指針を与え、固体電極との界面についていくつかの新知見を得たもので、電気化学、界面化学、物理化学に貢献するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。